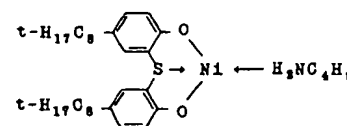


(54) TRIMMING MATERIAL HAVING EXCELLENT RESISTANCE TO LIGHT AND WEATHER

(11) 59-219353 (A) (43) 10.12.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-93361 (22) 28.5.1983
 (71) NISSAN JIDOSHA K.K.(1) (72) MASAFUMI OONO(4)
 (51) Int. Cl.³. C08L23/10, C08K5/37

PURPOSE: To provide a trimming material for vehicles, which does not cause deterioration even when exposed to the atmosphere over a long period of time, consisting of a polyolefin resin compsn. contg. a specified organonickel compd. weathering and light-resistant agent.

CONSTITUTION: 0.05~2wt% [2,2'-thiobis (4-t-octyl phenolate)]-n-butylaminenickel of the formula is blended with a polypropylene resin such as a polypropylene/ethylene copolymer having an ethylene content of 5~20%. The resulting resin compsn. is processed into a trimming material in a conventional manner by subjecting it to stages of molding, degreasing (washing with trichloroethane vapor), masking, primer coating, baking, topcoating and baking, said weathering and light-resistant agent remains in the resin compsn. while scarcely dissolving out of the compsn. during the above degreasing stage, so that a member having excellent resistance to light and weather can be obtd.

**(54) POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION FOR METAL COATING**

(11) 59-219354 (A) (43) 10.12.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-95577 (22) 30.5.1983
 (71) MITSUBISHI KASEI KOGYO K.K. (72) MASAYOSHI HASUO(4)
 (51) Int. Cl.³. C08L23/26, C08K3/32, C08L23/02//B32B15/08

PURPOSE: To provide the titled resin compsn. having good adhesion to metal and excellent resistance to cathodic peeling and peeling by hot water on adhesive surfaces, by blending a rust-inhibiting pigment having a pH of 7 or below with an unsaturated carboxylic acid-modified polyolefin.

CONSTITUTION: 0.5~40pts.wt. rust-inhibiting pigment having a pH of 7 or below, e.g., aluminum dihydrogentripolyphosphate or aluminum phosphomolybdate (not more than 20wt% silica or zinc oxide may be used together) is mixed with 60~99.5pts.wt. modified polyolefin obtd. by grafting 0.03~3wt% unsaturated carboxylic acid or anhydride such as maleic anhydride or a mixture consisting of at least 10wt% said modified polyolefin and not more than 90wt% unmodified polyolefin.

(54) CHLORINATED POLYETHYLENE COMPOSITION

(11) 59-219355 (A) (43) 10.12.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 58-94074 (22) 30.5.1983
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) NAOTOSHI WATANABE(1)
 (51) Int. Cl.³. C08L23/28, C08K3/00, C08K5/09, C08K5/14, C08K5/54, C08K5/56, C08K7/02//C08L23/28, C08L101/00

PURPOSE: To provide the titled rubbery compsn. which has excellent wear resistance and contains a large quantity of a fibrous material well dispersed therein, by blending a fibrous material, an inorg. filler and other additives with a chlorinated polyethylene contg. a tackifier.

CONSTITUTION: 100pts.wt. chlorinated polyethylene having an MW of 50,000~70,000 and a chlorine content of 20~50wt%, 5~70pts.wt. inorg. filler, e.g. carbon black having a specific surface area of 600~1,200m²/g, 10~100pts.wt. natural and/or synthetic fibrous material, e.g. cellulose fiber or glass fiber having a length of 0.1~50mm and a diameter of 0.1~30μ, 0.5~10pts.wt. tackifier and/or coupling agent, e.g. cumarone/indene resin or vinyltrichlorosilane, 0.5~15pts.wt. dehydrochlorination inhibitor, e.g. tribasic lead sulfate) and 0.1~20pts.wt. org. peroxide, e.g. dicumyl peroxide, are blended together.

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59—219355

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
C 08 L 23/28 6609—4 J
C 08 K 3/00 6681—4 J
5/09 6681—4 J
5/14 6681—4 J
5/54 6681—4 J
5/56 6681—4 J
7/02 6681—4 J
// (C 08 L 23/28
101:00)

④ 公開 昭和59年(1984)12月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ 塩素化ポリエチレン組成物

横浜市金沢区並木二丁目6番11号

⑯ 特 願 昭58—94074

⑰ 出 願 人 昭和電工株式会社

⑱ 出 願 昭58(1983)5月30日

東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑲ 発 明 者 渡辺直敏

⑳ 代 理 人 弁理士 菊地精一

川崎市高津区北見方604番地

㉑ 発 明 者 尾崎憲治

明 細 書

1. 発明の名称

塩素化ポリエチレン組成物

2. 特許請求の範囲

- (A) 塩素化ポリエチレン 100重量部、
(B) 無機充填剤 5～70重量部、
(C) 天然および／または合成繊維状物 10～100重量部、

(D) 粘着付与剤および／またはカップリング剤 0.5～10.0重量部、

(E) 塩化ビニル系重合体の脱塩化水素防止剤 0.5～15.0重量部

ならびに

(F) 有機過酸化物 0.1～20.0重量部
からなる塩素化ポリエチレン組成物。

3. 発明の詳細な説明

(1) 発明の目的

本発明は塩素化ポリエチレン、無機充填剤ならびに天然および／または合成繊維状物を主成分と

する組成物に関する。さらに詳しくは、(A)塩素化ポリエチレン、(B)無機充填剤、(C)天然および／または合成繊維状物、(D)粘着付与剤および／またはカップリング剤、(E)塩化ビニル系重合体の脱塩化水素防止剤ならびに(F)有機過酸化物からなる塩素化ポリエチレン組成物に関するものであり、耐磨耗性のすぐれた組成物を提供することを目的とするものである。

(2) 発明の背景

以前から、熱可塑性エラストマーに滑材、充填剤、老化防止剤、可塑剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、架橋剤、架橋助剤、ガラス粉末、セルロースアクリレートなどの添加剤を加えて加熱処理させ、加硫または架橋させることによつて得られるゴム弾性組成物を用いた製品すなわちゴム製品は自動車の安全・保安重量部品やその他の部品に数多く使用され、自動車の性能の維持向上に多大に貢献していることは周知の通りである。しかし、最近の自動車、キャタピラ付特殊自動車(たとえば、ブルドーザー)、工業薬品、船舶産

聚の動向にともない、構造改などがなされている。上記のような分野に使用されるゴム製品は最も重要視される耐摩耗性、耐 性、耐屈曲性、耐油性、耐密封性などの特性がさらに高性能(高特性)を有する材料が要望されている。これらの特性が高性能である熱可塑性エラストマー〔たとえば、ケイ素含有ゴム状物(シリコンゴム)、エビクロルヒドリン系ゴム状物、ウレタンゴム状物、弗素含有ゴム状物)については、加工性およびコストの点において問題がある。一方、一般に使用されている熱可塑性エラストマーは価格の点については問題がないが、二重結合を有しているために耐熱性および耐候性が乏しい。そのため、老化防止剤、酸化防止剤などを添加しているが、老化防止剤、酸化防止剤がブリードするばかりか、全ての特性についても一長一短あり、満足すべきものとはかならずしも云えない。さらに、一般に用いられている個々の熱可塑性エラストマーについて、問題点を詳細に論述する。

スチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR)お

よびアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)については、耐油性、耐寒性および耐屈曲性はすぐれているが、構造上二重結合を有しているために耐候性および耐オゾン性が比較的少量の老化防止剤、酸化防止剤などを添加しても、長時間の保持性が劣る。さらに、クロロブレン系ゴム(CR)については、耐油性、耐寒性および耐屈曲性はすぐれた特性を発揮する。しかしながら、前記のSBRおよびNBRと同様に構造上二重結合を有しているために耐候性および耐オゾン性が比較的少量の老化防止剤、酸化防止剤を添加しても長時間の保持性が劣る。

III 発明の構成

以上のことから、本発明者らは、耐摩耗性がすぐれたゴム状物(エラストマー)の組成物を得ることについて種々探索した結果、

- (A) 塩素化ポリエチレン 100重量部、
- (B) 無機充填剤 5~70重量部、
- (C) 天然および/または合成繊維状物 10~100重量部、

- (D) 粘着付与剤および/またはカップリング剤 0.5~10.0重量部、

- (E) 塩化ビニル系重合体の脱塩化水素防止剤
(以下「脱塩化水素防止剤」と云う) 0.5~15.0重量部
ならびに

- (F) 有機過酸化物 0.1~20.0重量部からなる塩素化ポリエチレン組成物が

耐摩耗性の良好なゴム状物の組成物であることを見出し、本発明に到達した。

IV 発明の効果

本発明において使用される塩素化ポリエチレンならびにその他のゴム状物として通常使われているエチレン-プロピレン共重合ゴム(EPR)、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム(EPDM)およびクロロスルホン化ポリエチレンは、いずれも天然繊維および合成繊維との分散性がよくない。これらのゴム状物に粘着付与剤および/またはカップリング剤を配合させることによつてこれらの繊維状物の分散性を改良させるこ

とが期待される。しかし、EPR、EPDMおよびクロロスルホン化ポリエチレンは粘着付与剤またはカップリング剤を配合したとしても比較的少量の繊維状物を配合させる場合では、分散性を十分に改良することができない。これに対し、ゴム状物として塩素化ポリエチレンを用いることによつて比較的少量の繊維状物を配合(添加)したとしても分散性がすぐれていることを見出したのである。このことは、添加される粘着付与剤およびカップリング剤によつてアンカー効果を十分に発揮し、比較的少量の繊維状物を配合したとしても分散不良を起こさないと考えられる。

本発明によつて得られる塩素化ポリエチレン組成物は下記のごとき効果(特徴)を発揮する。

- (1) 耐摩耗性がすぐれている。
- (2) 耐候性が良好である。
- (3) 柔軟性がすぐれている。
- (4) 耐油性(アロマティンクオイル、アリファティンクオイル)が良好である。
- (5) 耐屈曲性および耐 性がすぐれている。

- (6) 耐熱性が良好である。
- (7) 寸法安定性がよい。
- (8) 成形加工性がすぐれているばかりでなく、成形時の収縮率が小さい。
- (9) 最も特徴のある効果としては、良好な耐摩耗性を求められた一般のゴム状物の組成物よりも厳しい条件下で長時間使用したとしても、耐摩耗性の低下が極めて小さい。

本発明によつて得られる塩素化ポリエチレン組成物は上記のごときすぐれた効果を有しているために多方面にわたつて使用することができる。代表的な用途を下記に示す。

- (1) 船舶用インペラー
- (2) 航空機用および自動車用のO-リング材
- (3) 建設機械、油圧機械の高圧および高速化するパッキング材
- (4) 自動車の油圧、水圧機械、建設機械、運搬機械などのワッシャー材
- (5) 洗濯機用のベローズシール材
- (6) 高速回転、高温条件に伴ない耐久性、耐摩耗

また、その分子量は5万～70万である。

本発明の組成物を製造するにあたり、塩素化ポリエチレンのみを使用してもよいが、塩素化ポリエチレンと混和性のある他種の高分子物質を配合してもよい。該高分子物質としては、エチレン-プロピレン-ジエン三元系共重合ゴム(EPDM)、天然ゴム、クロロブレン系ゴム、クロロスルフォン化ポリエチレンゴム状物、スチレン-ブタジエン共重合ゴム状物(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム状物(NBR)、ウレタン系ゴム状物、アクリル系ゴム状物およびブタジエン単独重合ゴム状物のごときゴム状物〔一般には、ムーニー粘度(MLV₄)は10～150〕があげられる。また、他の高分子物質としては、前記ポリエチレン、塩化ビニルを主成分とする塩化ビニル樹脂(重合度400～1800)、メチルメタクリレート主成分とするメチルメタクリレート系樹脂およびアクリロニトリル-スチレン共重合樹脂のごとき樹脂状物があげられる。これらのゴム状物および樹脂状物については、神原ら編集「

性の必要なシール材

- (7) 建設機械関係の車輛の足回りに使用し、泥水、砂などの浸入を防ぐメカニカルシール材

(V) 発明の具体的説明

(A) 塩素化ポリエチレン

本発明において使われる塩素化ポリエチレンはポリエチレンの粉末または粒子を水性懸濁液中で塩素化するか、あるいは有機溶媒中に溶解したポリエチレンを塩素化することによつて得られるものである(水性懸濁液中で塩素化することによつて得られるものが望ましい)。一般には、その塩素含有量が20～50重量%の非結晶性または結晶性の塩素化ポリエチレンであり、特に塩素含量が25～45重量%の非結晶性の塩素化ポリエチレンが好ましい。

前記ポリエチレンはエチレンを単独重合またはエチレンと多くとも10重量%の α -オレフィン(一般には、炭素数が多くとも12個)とを共重合することによつて得られるものである。その密度は一般には、0.910～0.970g/ccである。

合成ゴムハンドブック”(朝倉書店、昭和42年発行)、村橋ら編集“プラスチックハンドブック”(朝倉書店、昭和44年発行)などによつてよく知られているものである。

これらの高分子物質を配合する場合、配合割合は塩素化ポリエチレンに対して多くとも50重量部である。

(B) 無機充填剤

また、本発明において使用される無機充填剤としては、その化学組成がアルミニウム、銅、鉄および銀ならびにこれらを主成分とする合金などの金属ならびに酸化アルミニウム、その水和物、けい酸アルミニウム、酸化アンチモン、チタン酸バリウム、コロイダルシリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化鉄、アスベスト、カーボンブラック、グラファイト、シラスパルーン、フライアッシュ、けい酸リチウム、アルミニウムクレー、マイカ、シリカ、けい石、けい藻土、シリコンカーバイト、タルク、アスベスト、酸化ジルコニウム、けい酸ジルコニウム、二硫化

モリブデン、酸化チタンおよびガラス球のごとき化合物、複塩およびこれらの混合物などがあげられる。これらの無機充填剤の形状は粉末状物（たとえば、炭酸カルシウム）、球状物（たとえばガラス球）および平板状物（たとえば、マイカ）に大別される。粉末状物、平板状物および球状物の大きさは、径が1mm以下のものが好ましい。本発明においては、これらの無機充填剤のうち、カーボンブラックおよびホワイトカーボンが最も好ましい。カーボンブラックとしては、一般にはその比表面積が低温窒素吸着法およびBET法で測定して $20 \sim 1,800 \text{ m}^2/\text{g}$ および細孔容積が細孔半径 $30 \sim 7,500 \text{ \AA}$ の範囲において水銀圧入法で測定して $1.5 \sim 4.0 \text{ cc/g}$ であり、特に比表面積が $600 \sim 1,200 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが有効である。また、ホワイトカーボン（シリカ）としては、一般には粒径が $10 \sim 50$ ミクロンのものが好ましい。また、その比表面積が $100 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが望ましく、とりわけ $100 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが好適である。さらに、比重は通

常 $1.9 \sim 2.5$ である。

これらの無機充填剤は、ラバーダイジェスト社編“便覧、ゴム・プラスチック配合薬品”（ラバーダイジェスト社、昭和49年発行）、第213頁ないし第256頁、“プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧”（化学工業新聞社、昭和45年発行）第489頁ないし第629頁などに詳細に記載されている。

(C) 繊維状物

さらに、本発明において用いられる天然繊維状物および合成繊維状物としては、ガラス繊維、黒鉛繊維およびアスベスト繊維のごとき無機繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド（ナイロン）繊維、セルローズ（レーヨン）繊維、ビニロン繊維およびベンベルグ繊維のごとき合成有機繊維ならびに綿、麻および羊毛のごとき天然繊維に大別される。これらの繊維状物の長さは通常 $0.1 \sim 50 \text{ mm}$ であり、特に $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ が好ましい。また、直径は一般には $0.1 \sim 30$ ミクロンであり、とりわけ $1 \sim 20$ ミクロンが望ましい。さらに、粒度的には

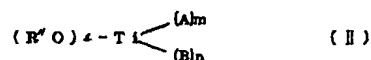
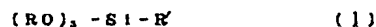
10 メッシュないし 50 メッシュのものが好ましい。これらの繊維状物のうち、ガラス繊維、セルローズ繊維および黒鉛繊維が好適である。また、これらの繊維状物をあらかじめカップリング剤を用いて処理したもの（たとえば、メトキシラン処理物、メルカプトシラン処理物）も好んで使用することができる。これらの繊維状物はそのまま使用してもよいが、得られる組成物の使用目的に応じて混和性のある天然繊維状物、合成繊維状物を細かくしたフレーク状物および粉末状物を配合したものも用いることができる。これらのフレーク状物および粉末状物を配合する場合、天然繊維状物および合成繊維状物の合計量 100 重量部に対して配合割合は多くとも 70 重量部である。

(D) 粘着付与剤およびカップリング剤

また、本発明において粘着付与剤としては、一般に充填剤の粘結分散性をよくするため、あるいは粘着性を高めるために粘着付与剤として通常使用されているものである。粘着付与剤の代表例としては、コールドロール中に含まれているクマロン、

インデン、スチレンなどを重合させることによつて製造されているクマロン-インデン樹脂、フェノール・テルペン系樹脂、石油系炭化水素樹脂およびロジン誘導体などがあげられる。これらの粘着付与剤は前記“便覧、ゴム、プラスチック配合薬品”の第129頁ないし第144頁に種類および物性などが詳細に記載されているものである。

また、カップリング剤としては、シランカップリング剤およびチタンカップリング剤などがあげられる。シランカップリング剤の代表例としては、その一般式が(I)式で表わされ、さらにチタンカップリング剤の代表例としては(II)式で示されるものがあげられる。



(I)式および(II)式において、RO基は炭素数が $1 \sim 5$ 個の加水分解によつてシラノ基を生じるようなアルコキシ基、アセトキシ基などの官能基であ

り、R²は炭素数が1~20個の第一級、第二級もしくは第三級のアミノ基、ビニル基、エポキシ基または炭素数が1~5個のメルカプト基などの樹脂との親和性があり、かつ反応性のある有機官能基であり、R²は炭素数が多くとも40個の炭化水素基（置換基を有してもよい）であり、AおよびBは同一でも異種でもよく、-OCOR¹、-OSO₂R²、-OPO(OH)OPO-(OR³)₂または-OR⁴（ただし、R¹、R²、R³およびR⁴は同一でも異種でもよく、炭素数が多くとも40個の炭化水素基である）であり、mおよびnは0ないし3の整数であるが、 $l+m+n=4$ である。

これらのカップリング剤はメトキシシラン処理、エトキシシラン処理、メルカプトシラン処理、チタニウム処理剤として通常用いられているものである。該カップリング剤の代表例としては、ビニルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリスチアロイルチタネート、

イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルバイロホスフエート）チタネート、ビス（ジオクチルバイロホスフエート）オキシアセテートチタネート、などがあげられる。

(四) 脱塩化水素防止剤

さらに、本発明において使用される脱塩化水素防止剤は一般に塩化ビニル系重合体のようにハロゲン原子（主として、塩素原子）を含有する重合体が熱などによつて生じる脱塩化水素を防止するために広く使われているものである。脱塩化水素防止剤は金属石けん、無機酸塩類金属の配合物、有機スズ化合物および純有機化合物に大別される。これらのうち、金属石けんの代表例としては、炭素数が1~10個の有機カルボン酸（多くとも3個の塩素原子で置換されてもよい）の金属塩があげられる。該金属としては、リチウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、カドミウム、アルミニウムおよび鉛があげられる。他の金属石けんとしては、三塩基性マレイン酸、

二塩基性フタル酸およびサリチル酸のごときカルボン酸の鉛塩もあげられる。また、無機酸塩類としては、アルキルアリル亜りん酸カドミウム、オルトケイ酸鉛-シリカゲル共沈物、塩基性ケイ酸鉛、三塩基性硫酸鉛、塩基性亜硫酸鉛および二塩基性亜りん酸鉛があげられる。金属の酸化物のうち、酸化マグネシウムが好んで使用される。さらに、有機スズ化合物としては、ジブチル・チン・ジラウレート、オクチル・スズ系化合物、ジメチルスズ系化合物、ジブチル・チン・マレート、含イオウ有機スズ化合物、スタナン・ジオール誘導体およびジブチル-1-C-スズ- β -メルカプトプロパノエートがあげられる。また、純有機化合物としては、キレート剤〔一般式を(Ⅲ)式に示す〕およびエポキシ化合物があげられる。



(Ⅲ)式において、R⁵、R⁶、およびR⁷は同一でも

異種でもよく、炭素数は多くとも20個の炭化水素基である。

さらに、その他の脱塩化水素防止剤として、ステアロイルベンゾイルメタンおよびバルミトイルベンゾイルメタンがあげられる。

これらの脱塩化水素防止剤は前記「便覧、ゴム・プラスチック配合薬品」の第266頁ないし第319頁に記載されている。これらの脱塩化水素防止剤のうち、無機酸塩類、金属の酸化物および有機スズ化合物が好ましく、特に無機酸塩類、金属の酸化物が望ましい。とりわけ、二塩基性フタル酸鉛、二塩基性ステアリン酸鉛、三塩基性硫酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、酸化マグネシウムおよび酸化鉛が好適である。

(五) 有機過酸化物

また、本発明において使われる有機過酸化物は特別の限定はないが、とりわけ分解温度（半減期が1分間である温度）が120℃以上のものが望ましく、特に140℃以上のものが好適である。好適な有機過酸化物の代表例としては、1,1-ビ

ス-第三級-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのごときケトンパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジバインドロパーオキシドのごときハイドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-第三級-ブチルパーオキシヘキサンのごときパーオキシエステル、ベンゾイルパーオキシドのごときジアシルパーオキシドおよびジタミルパーオキシドのごときジアシルキルパーオキシドがあげられる。

さらに、通常のゴム分野において架橋助剤として使用されているトリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートのごとき多官能性物質を配合してもよい。

(G) 組成割合

100重量部の塩素化ポリエチレン(他のゴム状物および/または樹脂状物を含む場合はこれらも含む)に対する他の配合成分の組成割合は下記の通りである。

無機充填剤の組成割合は5~70重量部であり、5~60重量部が好ましく、特に10~50重量

部が好適である。100重量部の塩素化ポリエチレンに対する無機充填剤の組成割合が5重量部未満では、耐摩耗性のすぐれた組成物が得られない。一方、70重量部を超えて配合させると、成形性が悪く、均一な組成物を得ることが困難であり、たとえ成形物が得られたとしても、柔軟性がよくないために好ましくない。

さらに、天然繊維状物および合成繊維状物の組成割合はこれらの合計量として10~100重量部であり、12~100重量部が望ましく、とりわけ15~80重量部が好適である。100重量部の塩素化ポリエチレンに対する天然繊維状物および合成繊維状物の組成割合が合計量として10重量部未満では、耐摩耗性の良好な組成物が得られない。一方、100重量部を超えた場合、これらの繊維状物の分散性が前記の粘着付与剤またはカップリング剤のたすけをかりたとしてもよくないばかりか、均一な組成物を得ることが難しく、かりに組成物が得られたとしても柔軟性がよくない。

また、粘着付与剤およびカップリング剤の組成

割合はこれらの合計量として0.5~10.0重量部であり、0.5~7.0重量部が望ましく、とりわけ1.0~7.0重量部が好適である。100重量部の塩素化ポリエチレンに対して粘着付与剤およびカップリング剤の組成割合がそれらの合計量として、0.5重量部未満では、前記繊維状物の分散性がよくない。一方、10.0重量部を超えて配合すると、得られた成形物の表面硬度は増すが、成形物がもろくなるばかりでなく、耐摩耗性が劣る。

さらに、脱塩化水素防止剤の配合割合は1.0~15.0重量部であり、特に5.0~10.0重量部が好ましい。

また、有機過酸化物の配合割合は0.1~20.0重量部であり、とりわけ1.0~10.0重量部が望ましい。

さらに、架橋助剤を使用する場合、その使用割合は多くとも10.0重量部である。

また、有機過酸化物の配合割合が下限未満では、架橋が完全に進行しないために良好なシール材が得られない。一方、上限を超えて配合した場合は

逆に架橋が速く進行するために良好な形状を有するものを得ることが難しくなるばかりか、架橋を制御することが困難になることもある。

(H) 混合方法、成形方法など

以上の物質を均一に配合させることによつて本発明の組成物を得ることができるけれども、さらにゴム業界及び樹脂業界において一般に使われている充填剤、可塑剤、酸素、オゾン、熱および光(紫外線)に対する安定剤、滑剤ならびに着色剤のごとき添加剤を組成物の使用目的に応じて添加してもよい。

また、本発明の組成物を製造するさい、繊維状物と粘着付与剤および/またはカップリング剤とはあらかじめ処理して得られる処理物を用いてもよく、この処理をすることなく組成物を製造するときに添加してもよい。

本発明の組成物を製造するさい、その配合(混合)方法は、当該技術分野において一般に用いられているオープンロール、ドライブレンダー、パンバリーミキサー及びニーダーのごとき混合機を

使用して混合すればよい。これらの混合方法のうち、一層均一な組成物を得るためにはこれらの混合方法を二種以上適用してもよい（たとえば、あらかじめドライブレンダーで混合した後、その混合物をオープンロールを用いて混合する方法）。

本発明の組成物は一般のゴム業界において通常使用されている押出成形機、射出成形機、圧縮成形機およびカレンダー成形機のごとき成形機を用いて所望の形状物に成形してもよい。また、塩素化ポリエチレンまたは上記のような組成物を添加してゴム技術分野において一般に加硫（架橋）しながら成形物を製造する方法、すなわち加硫と成形とを同時に進行させる方法を適用して所望の形状物に成形し使用されている押出成形機、射出成形機、圧縮成形機およびカレンダー成形機のごとき成形機を用いて所望の形状物に成形してもよい。また、塩素化ポリエチレンまたは上記のような組成物を添加してゴム技術分野において一般に加硫（架橋）しながら成形物を製造する方法、すなわち加硫と成形とを同時に進行させる方法を適用し

て所望の形状物に成形させてもよい。

Ⅶ 実施例および比較例

以下、実施例によつて本発明をさらにくわしく説明する。

なお、実施例および比較例において、耐熱老化試験は、温度がそれぞれ120℃に設定されたJISギヤオープン中にJIS No.3号ダンベルを3日間それぞれを放置した後、ショーパ型引張試験機を使用し、引張強度（以下「 T 」と云う）、伸び率（以下「 E 」と云う）および硬さ（以下「 H 」と云う）を測定し、 T 、 E の低下率および H を求めた。また、耐摩耗性試験はアクロン式（摩耗試験機およびテーバー式摩耗試験機を使つて荷重が3kg、回転数が1000回転の条件で摩耗量をcc単位で測定した。さらに、圧縮永久形試験はJIS K-6301にしたがい、温度が120℃にそれぞれ設定し、3日間放置した後の歪み値（ δ ）を測定した。さらに、耐グリース性試験は温度が120℃に設定されたJISテストチューブ試験機中にグリース（富士興産社製、

商品名 F-マイルドEP-46₂を入れ、その中にJIS No.3号ダンベルと体積変化率測定用の試料を浸漬させ、5日間それぞれ放置した後、耐熱老化試験と同じ測定機を用いて同様に測定を行なつた。なお、体積変化率（以下「 ΔV 」と云う）はアルキメデス法で測定を行なつた。さらに、耐エンジンオイル性試験はトヨタ純正エンジンオイル（20W-40-キヤンズル スパークリン-SD）を使つて耐グリース性試験と同様な条件で測定を行なつた。

なお、実施例および比較例において使用した塩素化ポリエチレン、無機充填剤、天然繊維状物、合成繊維状物、粘着付与剤、カップリング剤、有機過酸化防止剤および脱塩化水素防止剤の種類、物性などを下記に示す。

〔A〕 塩素化ポリエチレン〕

塩素化ポリエチレンとして、密度が0.941g/cm³のエチレン系重合体（平均分子量 約20万）を水性懸濁法で塩素化させることによつて得られた塩素化ポリエチレン〔塩素含有量 40.2

重量%、非晶性、以下「CPE(A)」と云う）および密度が0.936g/cm³のエチレン系重合体（平均分子量 約17万）を水性懸濁法で塩素化させることによつて得られた塩素化ポリエチレン〔塩素含有量 30.2重量%、結晶性、以下「CPE(B)」と云う）を使用した。

〔B〕 無機充填剤〕

無機充填剤として、ファーンズブラック（昭和キヤボット社製、商品名 ショウブラック N-220、粒径 19~29ミクロン、比表面積 111~128m²/g、以下「C.B.」と云う）および乾式法ホワイトカーボン（日本アエロジル社製、商品名 アエロジル 130、平均粒径 15ミクロン、平均比表面積 130m²/g、以下「W.C.B.」と云う）を使つた。

〔C〕 天然繊維状物および合成繊維状物〕

繊維状物として、シラン処理されたガラス繊維（平均径 5ミクロン、平均長さ 1mm、以下「GF」と云う）、炭素繊維（平均径 5ミクロン、平均長さ 1mm、以下「CF」と云う）、ポリ

アミド繊維（平均径 8 ミクロン、平均長さ 2 mm、以下「AF」と云う）およびチタン処理されたガラス繊維（平均径 5 ミクロン、平均長さ 1 mm、以下「GFT」と云う）を用いた。

〔(D) 粘着付与剤およびカップリング剤〕

粘着付与剤として、タマロン-インデン樹脂（軟化点 100～130℃、以下「TACK」と云う）を使用した、また、カップリング剤として、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン〔以下「化合物(1)」と云う〕およびイソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート〔以下「化合物(2)」と云う〕を用いた。

〔(E) 脱塩化水素防止剤〕

脱塩化水素防止剤として、三塩基性硫酸鉛（以下「トリベース」と云う）を使った。

〔(F) 有機過酸化物〕

有機過酸化物として、ジクミルパーオキサイド（以下「DCP」と云う）を使用した。

〔(G) 架橋助剤〕

架橋助剤として、トリアリルイソシアネート（

以下「TAIC」と云う）を用いた。

実施例 1～11、 比較例 1～11

100重量部の塩素化ポリエチレン（種類および配合比を第1表に示す）、10重量部のトリベース（脱塩化水素防止剤として）5重量部のDCP（有機過酸化物として）および3重量部のTAIC（架橋助剤として）ならびに第1表に種類および配合量が示される無機充填剤、天然繊維状物または合成繊維状物および粘着付与剤またはカップリング剤をあらかじめ表面温度を50℃に設定されたオープンロールを使つて20分間充分混練しながらシートを成形した〔なお、実施例7ないし9ならびに比較例5ないし7および9では、CPE(A)およびCPE(B)をあらかじめ表面温度が130℃に設定されたオープンロールを使つて充分混練することによつて得られた混合物を使用。また、比較例8ないし11ではトリベースを配合せず〕。

このようにして得られた各混合物を温度が170℃および圧力が200 kg/cm²の条件で15分間熱プレスし、シートを作成した。得られたそれ

ぞれのシートについて耐熱老化性試験、耐グリース性試験および耐エンジンオイル性試験を行なつた。また、前記の混練によつて得られたシートを前記と同じ条件で30分間熱プレスし、圧縮永久歪性試験および耐摩耗性試験のためのサンプルを製造し、それぞれ試験を行なつた。耐熱老化性試験および耐グリース性試験を第2表に示す。さらに、耐摩耗性試験、耐エンジンオイル性試験および圧縮永久歪性試験の結果を第3表に示す。なお、これらの表において、T_B および E_B は変化率（単位は%）ならびに H_B は変化（単位はポイント）として示す。

第 1 表 (その 1)

実施例 番 号	配 合 量 (重量部)				繊 維 状 物		粘 着 付 与 剤 など	
	塩素化ポリエチレン		無機充填剤		種 類	配合量 (重量部)	種 類	配合量 (重量部)
	CPE (A)	CPE (B)	CB	WCB				
1	100	0	40	0	GF	30	TACK	1
2	"	0	0	40	"	"	"	"
3	"	0	40	0	CF	"	"	"
4	"	0	"	0	GF	"	化合物(1)	"
5	"	0	"	0	"	"	化合物(2)	"
6	"	0	0	40	CF	"	TACK	"
7	70	30	40	0	GF	"	"	"
8	"	"	0	40	CF	"	化合物(1)	"
9	0	100	40	0	GF	"	TACK	"
10	100	0	"	0	GFT	"	"	"
11	"	0	"	0	AF	"	"	"

第 1 表 (その 2)

比較例 番 号	配 合 量 (重量部)				繊 維 状 物		粘 着 付 与 剤 など	
	塩素化ポリエチレン		無機充填剤		種 類	配合量 (重量部)	種 類	配合量 (重量部)
	CPE (A)	CPE (B)	CB	WCB				
1	100	0	40	0	GF	30	—	0
2	"	0	"	0	CF	"	—	0
3	"	0	50	0	—	0	TACK	1
4	"	0	0	0	GF	50	"	"
5	70	30	40	0	"	30	—	0
6	"	"	0	40	CF	"	—	0
7	0	100	40	0	"	"	—	0
8	100	0	"	0	"	"	TACK	1
9	0	100	"	0	"	"	"	"
10	100	0	"	0	GFT	"	"	"
11	"	0	"	0	AF	"	"	"

第 2 表 (その1)

実施例 番 号	耐熱老化性試験 (120℃、3日間放置後)			耐グリース性試験 (120℃、3日間放置後)			
	T _B	E _B	H _B	ΔV	T _B	E _B	H _B
1	-2	-18	+3	+6.2	-4	-21	±0
2	-6	-20	+4	+6.1	-5	-20	±0
3	-2	-15	+2	+5.4	-3	-18	±0
4	-2	-21	+3	+6.2	-6	-22	±0
5	-2	-22	+3	+6.0	-5	-20	±0
6	-6	-25	+4	+6.5	-3	-27	±0
7	-2	-15	+2	+7.5	-4	-26	-1
8	-2	-14	+2	+6.5	-2	-25	-2
9	-2	-25	+5	+7.5	-7	-28	-3
10	-2	-17	+3	+6.1	-4	-20	±0
11	-2	-19	+3	+6.2	-4	-20	±0

第 2 表 (その2)

比較例 番 号	耐熱老化性試験 (120℃、3日間放置後)			耐グリース性試験 (120℃、3日間放置後)			
	T _B	E _B	H _B	ΔV	T _B	E _B	H _B
1	-5	-25	+3	+7.5	-7	-34	±0
2	-3	-26	+5	+6.5	-7	-35	-4
3	-8	-20	+5	+6.4	-7	-29	-5
4	-8	-25	+4	+7.2	-8	-30	-8
5	-5	-25	+5	+7.0	-8	-31	-4
6	-6	-27	+6	+7.1	-8	-30	-5
7	-9	-24	+7	+8.9	-9	-32	-5

第 3 表 (そ の 1)

実施例 番 号	耐エンジンオイル性試験 (120℃、3日間放置後)				耐摩耗性試験 (摩耗量、cc)		圧縮永久 歪 試 験 (%)
	ΔV	T B	E B	H s	テーパー式	アクロン式	
1	+ 3.0	- 4	- 20	± 0	0.086	0.065	+ 20.6
2	+ 3.1	- 5	- 18	± 0	0.089	0.068	+ 21.4
3	+ 2.1	- 1	- 18	± 0	0.071	0.060	+ 18.9
4	+ 3.5	- 5	- 24	± 0	0.092	0.069	+ 20.1
5	+ 3.1	- 3	- 23	± 0	0.088	0.066	+ 20.0
6	+ 3.4	- 2	- 29	± 0	0.095	0.085	+ 22.4
7	+ 4.0	- 5	- 20	- 1	0.076	0.062	+ 20.7
8	+ 3.8	- 3	- 27	- 1	0.065	0.062	+ 20.1
9	+ 5.6	- 9	- 30	- 3	0.099	0.087	+ 21.4
10	+ 3.1	- 3	- 20	± 0	0.085	0.081	+ 20.2
11	+ 3.4	- 5	- 20	± 0	0.090	0.067	+ 21.7

第 3 表 (そ の 2)

比較例 番 号	耐エンジンオイル性試験 (120℃、3日間放置後)				耐摩耗性試験 (摩耗量、cc)		圧縮永久 歪 試 験 (%)
	ΔV	T B	E B	H s	テーパー式	アクロン式	
1	+ 3.0	-10	- 21	± 0	0.175	0.162	+ 20.6
2	+ 3.2	-10	- 25	- 1	0.195	0.180	+ 21.4
3	+ 3.5	- 5	- 25	- 2	0.165	0.155	+ 18.9
4	+ 3.1	- 4	- 30	- 1	0.155	0.160	+ 24.2
5	+ 3.4	- 7	- 35	- 2	0.195	0.185	+ 25.4
6	+ 4.0	- 8	- 32	- 3	0.189	0.172	+ 21.4
7	+ 3.9	- 9	- 35	- 4	0.145	0.155	+ 20.2

なお、比較例 8 ないし 11 では、シートを成形
時において脱塩化水素をおこし、シートを製造す
ることができなかつた。

以上の実施例および比較例の結果から、本発明
によつて得られる塩素化ポリエチレン組成物は、
耐熱老化性、耐グリース性、耐エンジンオイル性
および耐圧縮永久歪性がすぐれているばかりでな
く、とりわけ耐摩耗性が良好であるため、耐摩耗
性の必要なシール材、工業用品のシール材、パッ
キング材、キャップ材などとして将来有望である
ことは明らかである。

特許出願人 昭和電工株式会社
代 理 人 弁理士 菊 地 精 一